

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑪ DE 3523617 C2

≡ 4,734,478 US

⑤① Int. Cl. 5:
B01J 20/26
A 61 F 13/15

②① Aktenzeichen: P 35 23 617.5-43
②② Anmelde!ag: 2. 7. 85
④③ Offenlegungstag: 23. 1. 86
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 23. 8. 90

DE 3523617 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Union.priorität: ③② ③③ ③①
02.07.84 JP 135 330/84 17.10.84 JP 216 358/84
23.10.84 JP 221 325/84
⑦① Patentinhaber:
Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., Osaka, JP
⑦④ Vertreter:
Glaeser, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

⑦② Erfinder:
Tsubakimoto, Tsuneo; Shimomura, Tadao,
Toyonaka, Osaka, JP; Irie, Yoshio, Nishinomiya,
Hyogo, JP; Masuda, Yoshihiko, Suita, Osaka, JP;
Kimura, Kazumasa, Osaka, JP; Hatsuda, Takumi,
Suita, Osaka, JP
⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 33 14 019 A1

⑤④ Wasserabsorbierendes Mittel

DE 3523617 C2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wasserabsorbierendes Mittel auf der Basis eines wasserabsorbierenden Harzpulvers.

- Es sind Versuche durchgeführt worden, wasserabsorbierende Harze als Komponenten für Hygieneartikel, die geeignet sind, Körperflüssigkeiten zu absorbieren, wie z. B. Damenbinden und Papierwindeln, zu verwenden.

Die bekannten wasserabsorbierenden Harze haben den Nachteil, daß die Geschwindigkeit für die Absorption von Wasser geringer ist als die von baumwollartigen Pulpen oder Papier. Wenn z. B. ein bekanntes wasserabsorbierendes Harz in eine Papierwindel eingearbeitet wird, dann ist die Menge des von der Papierwindel absorbierten Wassers einige Zeit nach der Urinabsorption relativ gering, und dies ist für den Benutzer aufgrund der Tatsache, daß die Haut mit dem Urin in Kontakt kommt, unangenehm. Es dauert dann eine lange Zeit, um den Urin aufzutrocknen. Es sind daher verschiedene Versuche unternommen worden die Absorptionsgeschwindigkeit für Wasser zu erhöhen.

Es sind z. B. Versuche durchgeführt worden, die Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzes durch Reduktion des Teilchendurchmessers oder durch Granulierung des Harzes oder durch Umwandlung in eine schuppenförmige Form zu erhöhen. Es ist jedoch festgestellt worden, daß, wenn der Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden Harzes verringert wird, das Harz "Fischaugen" beim Kontakt mit Urin bildet, was zu einer Verzögerung der Absorptionsgeschwindigkeit für das Wasser führt. Wenn das wasserabsorbierende Harz granuliert wird, dann bildet das einzelne Teilchen ein "Einzelfischaugen" und die Geschwindigkeit der Wasserabsorption wird dadurch verringert.

Bei Umwandlung des wasserabsorbierenden Harzes in eine schuppenartige Form wird die Geschwindigkeit der Wasserabsorption erhöht, aber auch hier ist diese noch unzureichend. Außerdem bedeutet das Verfahren zur Umwandlung des Harzes in eine Schuppenform eine Fälschung. Ein schuppenartiges Produkt kann z. B. durch Trocknung des wasserabsorbierenden Harzes auf einem Trommeltrockner erhalten werden. Um jedoch die Trocknung auf einem Trommeltrockner durchzuführen, muß das Material, das getrocknet werden soll, in Form einer viskosen Flüssigkeit vorliegen, die an der Trommel haftet. Ein gelförmiges Material kann nicht auf der Trommel getrocknet werden. Dadurch gibt es Beschränkungen beim Polymerisationsschritt z. B. dahingehend, daß während dieser Stufe ein flüssiges Polymer hergestellt werden muß. Außerdem haben Schuppen den Nachteil, daß sie voluminös sind, und daher werden große Vorrichtungen für den Transport und die Lagerung dieses Materials benötigt, was wiederum unökonomisch ist.

Da viele bekannte wasserabsorbierende Harze eine große Menge an Feinpartikeln mit einem Durchmesser von 0,147 mm und darunter enthalten, ergeben sich verschiedene Probleme bei der Handhabung des Harzes. So tendieren diese Harze z. B. zur Entwicklung von Staub, der die Umgebung des Arbeitsplatzes verschmutzt oder das Gewicht der Harze herabsetzt. Diese Materialien weisen außerdem eine schlechte Mischbarkeit und Dispergierbarkeit mit anderen Materialien auf. Sie tendieren beim Kontakt mit einer Flüssigkeit zur Bildung von "Fischaugen". Da diese Harzpulver außerdem eine schlechte Fließfähigkeit aufweisen, neigen sie dazu, in einem Trichter Brücken zu bilden oder überzulaufen.

Die bekannten wasserabsorbierenden Harze weisen außerdem eine schlechte Handhabbarkeit auf, weil sie nach der Feuchtigkeitsabsorption dazu neigen, ihre Fließfähigkeit zu verringern oder zusammenzubacken, oder das Pulver kann bei der Herstellung, z. B. eines Absorptionsbahnmaterials, nicht gleichmäßig verteilt werden, oder es bleibt am Trichter oder an der Formungsmaschine kleben.

Aus der DE-OS 33 14 019 ist ein absorbierender Gegenstand bekannt, der durch Vermischen eines absorbierenden, carboxylgruppenhaltigen Harzpulvers mit einem Vernetzungsmittel, das mindestens zwei zur Umsetzung mit Carboxylgruppen fähige funktionelle Gruppen je Molekül aufweist, sowie durch eine entsprechende Vernetzungsreaktion erhalten worden ist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß das Wasserabsorptionsvermögen dieses absorbierenden Artikels nicht ausreicht, plötzlich auftretende größere Flüssigkeitsmengen in zufriedenstellend kurzer Zeit aufzunehmen. Ferner macht sich bei diesem bekannten Artikel nachteilig bemerkbar, daß das Material unter Druck einen nicht unerheblichen Teil der absorbierten Flüssigkeit wieder abgibt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein wasserabsorbierendes Mittel zur Verfügung zu stellen, das einerseits ein verbessertes Wasserabsorptionsvermögen und andererseits ein verbessertes Wasserrückhaltevermögen unter Druck aufweist. Weiterhin soll das wasserabsorbierende Mittel bei Flüssigkeitsaufnahme nicht zusammenbacken, keine bemerkenswerte Abnahme hinsichtlich der Fließfähigkeit zeigen und eine gute Handhabbarkeit sowie eine gleichmäßige Teilchengrößenverteilung aufweisen, wobei durch letztere eine Verschmutzung der Umwelt durch Staubauffall vermieden werden soll.

Diese Aufgabe löst die Erfindung durch ein wasserabsorbierendes Mittel gemäß dem Patentanspruch 1.

In den Patentansprüchen 2 bis 23 sind bevorzugte Ausführungsformen des wasserabsorbierenden Mittels angegeben.

Das wasserabsorbierende Harz gemäß der Erfindung ist ein Carboxylgruppen enthaltendes Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Hydrolysat eines Stärke-Acrylnitrilpropolpolymeren, einem teilweise neutralisierten Produkt eines Stärke-Acrylsäurepropolpolymeren, einem Verseifungsprodukt eines Vinylacetat-Acrylsäureestercopolymeren, einem Hydrolysat eines Acrylnitrilcopolymeren, einem vernetzten Produkt eines Hydrolysats eines Acrylnitrilcopolymeren, einem Hydrolysat eines Acrylamidcopolymeren, einem vernetzten Produkt eines Hydrolysats eines Acrylamidcopolymeren, einem teilweise neutralisierten Produkt einer Polyacrylsäure und einem vernetzten Produkt einer teilweise neutralisierten Polyacrylsäure. Diese wasserabsorbierenden Harze sind bekannt. So ist z. B. das Hydrolysat eines Stärke-Acrylnitrilpropolpolymeren in der US-PS 36 61 915 beschrieben, das Neutralisationsprodukt eines Stärke-Acrylsäurepropolpolymeren in der US-PS 40 76 663, das Verseifungsprodukt eines Vinylacetat-Acrylsäureestercopolymeren in der JP-OS 14 689/1977, das Hydrolysat eines Acrylnitrilcopolymeren und das Hydrolysat eines Acrylamidcopolymeren in der JP-PS

15 959/1378, die vernetzten Produkte dieser Hydrolysate und ein selbsthärtendes Poly(natriumacrylat), erhältlich durch Inversionsphasensuspensionspolymerisation, in der US-PS 40 93 776 sowie das vernetzte Produkt einer teilweise neutralisierten Polyacrylsäure in der JP-PS 84 304/1980.

Besonders bevorzugt unter diesen wasserabsorbierenden Harzen sind die Polymeren vom Alkalimetallacrylattyp, die erhältlich sind durch Copolymerisation von 100 Teilen eines Monomers vom Acrylsäuresalztyp, das sich zusammensetzt aus 1 bis 50 Mol-% Acrylsäure und 50 bis 99 Mol-% Alkalimetallacrylat mit 0 bis 5 Gew.-Teilen eines vernetzbaren Monomeren in wäßriger Lösung in einer Monomerkonzentration von wenigstens 20 Gew.-Teilen und anschließendem Trocknen des erhaltenen gelförmigen wasserhaltigen Polymers in der Wärme.

Es gibt keine Beschränkung hinsichtlich der Menge der Carboxylgruppen des wasserabsorbierenden Harzes. Vorzugsweise sind jedoch wenigstens 0,01 Äquivalente der Carboxylgruppen auf 100 g des wasserabsorbierenden Harzes vorhanden. Im Fall der teilweise neutralisierten Polyacrylsäure liegt der nicht neutralisierte Anteil vorzugsweise bei 1 bis 50 Mol-%.

Die Form des Pulvers der wasserabsorbierenden Harze ist nicht beschränkt. Beispielsweise kann das Pulver als Pulver mit kugelförmigen Teilchen vorliegen, die durch Inversionsphasensuspensionspolymerisation erhältlich sind, als schuppenförmiges Pulver, das durch Trommeltrocknung erhalten wird, oder als Pulver mit unregelmäßiger Form, das durch Pulverisieren der Harzmasse erhalten wird.

Das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Harzpulver besitzt vorzugsweise eine Teilchengrößenverteilung mit einem Anteil von Feinteilchen mit einem Durchmesser von 0,074 mm und darunter von weniger als 50 Gew.-%. Falls dieser Anteil 50 Gew.-% überschreitet, ist eine gleichmäßige Verteilung des mehrwertigen Alkohols über die Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzpulvers schwierig. Insbesondere kommt es dann, wenn ein großer Anteil an feinen Partikeln vorliegt, dazu, daß der mehrwertige Alkohol in die zentralen Teile der Teilchen des wasserabsorbierenden Harzes eindringt und so der Anteil der Teilchen, in denen eine Vernetzungsreaktion mit dem mehrwertigen Alkohol stattfand, in Richtung der zentralen Teile der Teilchen zunimmt. Dadurch werden die Eigenschaften des wasserabsorbierenden Harzes beeinträchtigt.

Der mehrwertige Alkohol ist ein Alkohol mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül. Ein erfindungsgemäß einsetzbarer mehrwertiger Alkohol ist zum Beispiel ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyoxypropylen, Oxyethylenoxypolypropylenblockcopolymer, Sorbitanfettsäureester, Polyoxxyethylen-Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit.

Die Menge des erfindungsgemäß eingesetzten mehrwertigen Alkohols liegt bei 0,001 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Harzpulvers. Innerhalb dieses Bereiches ist ein wasserabsorbierendes Mittel mit einer hohen Wasserabsorptionsgeschwindigkeit erhältlich. Wenn die Menge 10 Gew.-Teile überschreitet, wird das Produkt unwirtschaftlich, und auch der Anteil an wasserabsorbierendem Harz wird herabgesetzt, wodurch die Menge des absorbierten Wassers abnimmt. Wenn die Menge des mehrwertigen Alkohols weniger als 0,001 Gew.-Teile beträgt, kommt es nicht zur Erhöhung der Geschwindigkeit der Wasserabsorption, und zwar selbst dann nicht, wenn das Mittel einer langzeitigen Erwärmungsbehandlung unterzogen worden ist.

Das hydrophile organische Lösungsmittel, das erfindungsgemäß eingesetzt wird, hat die Funktion, die gleichmäßige Verteilung des mehrwertigen Alkohols über die Oberfläche des wasserlöslichen Harzpulvers zu gewährleisten und das Eindringen des Alkohols in den oberflächennahen Bereich zu verbessern. Als hydrophiles organisches Lösungsmittel kann jedes organische hydrophile Lösungsmittel verwendet werden, das mit Alkoholen gleichmäßig gemischt werden kann und das keine nachteilige Wirkung auf die Eigenschaften des wasserlöslichen Harzes ausübt. Beispiele für derartige Lösungsmittel sind niedrige Alkohole, z. B. Methylalkohol, Ethylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, n-Butylalkohol, Isobutylalkohol und tert.-Butylalkohol, Ketone, z. B. Aceton, Ether, z. B. Dioxan und Tetrahydrofuran, Amide, z. B. N,N-Dimethylformamid, und Sulfoxide, z. B. Dimethylsulfoxid. Hinsichtlich der Sicherheit und der Wirtschaftlichkeit werden vorzugsweise niedrige Alkohole mit einem niedrigen Siedepunkt, Ketone und Ether verwendet. Die optimale Menge des zugesetzten hydrophilen organischen Lösungsmittels variiert in Abhängigkeit vom Typ oder von der Teilchengröße des wasserabsorbierenden Harzpulvers, und liegt bei 0,01 bis 8 Gew.-Teilen, vorzugsweise bei 0,1 bis 6 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Harzpulvers. Wenn man mehr als 8 Gew.-Teile verwendet, ist der Zeitaufwand für das Mischen und die Wärmebehandlung zu groß. Andererseits hat die Zugabe des Lösungsmittels keine Auswirkungen, wenn die Menge des hydrophilen organischen Lösungsmittels weniger als 0,01 Gew.-Teile beträgt.

Um das Eindringen des mehrwertigen Alkohols in den oberflächennahen Bereich der wasserlöslichen Harzteilechen zu verbessern, kann zusammen mit dem Alkohol Wasser verwendet werden. Die Menge des Wassers beträgt dann 0 bis 8 Gew.-Teile, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-Teile. Besonders bevorzugt sind 0,5 bis 4 Gew.-Teile Wasser pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Pulvers. Wenn die Menge des verwendeten Wassers 8 Gew.-Teile überschreitet, nehmen das Vermischen und Erwärmen zu viel Zeit in Anspruch und die Verteilung des mehrwertigen Alkohols über die Oberfläche der wasserabsorbierenden Harzpulverteilechen wird ungleichmäßig. Außerdem kann es dazu kommen, daß das Wasser zusammen mit dem Alkohol in die inneren Teile der wasserabsorbierenden Harzteilechen eindringt und die Vernetzungsreaktion mit dem mehrwertigen Alkohol bis in das Zentrum der Teilchen vordringt. Auf diese Weise wird die Leistungsfähigkeit des wasserabsorbierenden Harzes verringert.

Im allgemeinen wird das Vermischen des wasserabsorbierenden Harzpulvers mit dem mehrwertigen Alkohol und dem hydrophilen organischen Lösungsmittel mit oder ohne Wasser im Rahmen der Erfindung dadurch ausgeführt, daß das wasserabsorbierende Harzpulver gerührt wird, während eine Mischung des mehrwertigen Alkohols und des hydrophilen organischen Lösungsmittels oder eine Mischung des mehrwertigen Alkohols und

des hydrophilen organischen Lösungsmittels sowie Wasser aufgesprüht oder tropfenweise auf das wasserabsorbierende Harzpulver aufgebracht wird. Für das gleichmäßige Vermischen werden Mischer mit hohen Mischgeschwindigkeiten eingesetzt. Es können übliche Mischer oder Knetzer verwendet werden, z. B. Zylindermischer, Doppelkegelmischer, Mischer vom V-Typ, Bandmischer, Schraubenmischer, fluidisierende Mischer, Mischer mit rotierenden Scheiben, Gaststrommischer, Doppelarmknetzer, Innenmischer, Müllerknetzer, Walzenmischer und Schraubenextruder.

Die Mischung, die durch Vermischen des wasserabsorbierenden Harzes mit dem mehrwertigen Alkohol und dem hydrophilen organischen Lösungsmittel mit oder ohne Wasser erhalten wird, wird dann in einem üblichen Trockner oder Wärmeofen erwärmt, z. B. mittels eines mit Rillen versehenen Rührtrockners, eines sich drehenden Trockners, eines Scheibentrockners, eines Knetrockners, eines Fließbettrockners, eines Schnellrockners oder eines Infrarottrockners. Die Erwärmungstemperatur liegt bei wenigstens 90°C, vorzugsweise bei 150 bis 250°C. Wenn die Temperatur unterhalb von 90°C liegt, ist die Trocknungszeit zu lang, was unwirtschaftlich ist. Mit gewissen mehrwertigen Alkoholen oder bestimmten Mengen davon verläuft die Vernetzungsreaktion dann auch manchmal nicht in dem Ausmaß, um die erfindungsgemäß erwünschten Wirkungen auszubilden. Bei Einstellung der Erwärmungstemperatur auf einen Bereich von 150 bis 250°C kommt es zu einer ausreichenden Vernetzungsreaktion mit dem erfindungsgemäßen Effekt, und zwar innerhalb einer kurzen Zeit und ohne eine Verfärbung oder einen Abbau des wasserabsorbierenden Harzes. Bei einigen der wasserabsorbierenden Harze kommt es bei Temperaturen oberhalb von 250°C zu einer Wärmezersetzung.

Das so erhaltene wasserabsorbierende Mittel (I) hat verschiedene Vorteile gegenüber den bekannten wasserabsorbierenden Harzen. Das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Mittel (I) kann mit niedrigen Kosten und in einfacher Weise durch Mischen des wasserabsorbierenden Harzpulvers mit dem mehrwertigen Alkohol und dem hydrophilen organischen Lösungsmittel mit oder ohne Wasser großtechnisch hergestellt werden, wobei das wasserabsorbierende Harzpulver mit dem mehrwertigen Alkohol reagiert. Das erfindungsgemäße Mittel besitzt eine höhere Wasserabsorptionsgeschwindigkeit als übliche wasserabsorbierende Harze, ohne daß das Pulver dabei die sogenannten "Fischaugen" ausbildet, und das Mittel weist außerdem ein höheres Wasserrückhaltevermögen selbst unter Druckeinwirkung auf.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein weiteres wasserabsorbierendes Mittel (II) durch Vermischen des vorher beschriebenen wasserabsorbierenden Mittels (I) mit feinverteilter Siliciumdioxid bzw. feinverteilter Kieselerde erhalten. Das wasserabsorbierende Mittel (II) zeigt keinen bemerkenswerten Abfall hinsichtlich der Fließfähigkeit und backt auch durch die Absorption von Feuchtigkeit nicht zusammen. Es ist besonders gut handhabbar. Das Mittel (II) weist auch die übrigen sehr guten Eigenschaften des wasserabsorbierenden Mittels (I) auf.

Bei dem feinverteilten Siliciumdioxid handelt es sich um handelsübliches Siliciumdioxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser von nicht mehr als 10 µm als Hauptkomponente.

Die Menge des mitverwendeten feinverteilten Siliciumdioxids liegt bei 0,01 bis 10 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Mittels (I). Wenn die Menge weniger als 0,01 Gew.-Teile beträgt, wird keine Wirkung durch das hinzugegebene Siliciumdioxid erreicht. Wenn die zugegebene Menge 10 Gew.-Teile überschreitet, wird keine Wirkung entsprechend der verwendeten Menge erreicht, und außerdem ist eine solche Menge unwirtschaftlich.

Für die Herstellung des wasserabsorbierenden Mittels (II) durch Vermischen des wasserabsorbierenden Mittels (I) mit feinverteilter Kieselsäure können übliche Mischverfahren und Vorrichtungen verwendet werden. Die Mischverfahren und die Vorrichtungen sind nicht eingeschränkt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann ein wasserabsorbierendes Mittel (III) durch Zugabe einer wäßrigen Flüssigkeit zu dem wasserabsorbierenden Mittel (I) erhalten werden, wobei die Mischung gerührt und dann pulverisiert sowie granuliert wird. Das wasserabsorbierende Mittel (III) besitzt nur kleine Anteile an feinen Partikeln und eine gleichmäßige Teilchengrößenverteilung, zeigt keinen Abfall im Gewicht und verschmutzt die Umwelt durch Staubbildung nicht. Auch diese Ausführungsform des Mittels besitzt die sehr guten Eigenschaften des wasserabsorbierenden Mittels (I).

Als wäßrige Flüssigkeit wird Wasser allein oder eine Mischung von Wasser mit einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel verwendet. Der Anteil an Wasser in der Mischung liegt vorzugsweise bei wenigstens 50 Gew.-%. Beispiele für wassermischbare organische Lösungsmittel sind niedrige Alkohole, niedrige Glykole, Monoether des Ethylenglykols mit niedrigen Alkoholen, Glycerin und Aceton.

Es kann auch eine Mischung von Wasser oder der obengenannten Mischung mit einer anderen Verbindung, die auch als Mischung vorliegen kann, verwendet werden. Geeignete Beispiele dafür sind desodorisierende Mittel, Pflanzenwachstumsmittel und wasserlösliche Polymere, die in Wasser oder in der Mischung löslich sind.

Beispiele für desodorisierende Mittel sind Pflanzenextrakte der Familie Camellia, die Flavanoide oder Flavonoide als desodorisierende Bestandteile enthalten, oder Blattalkohole. Diese Materialien zeigen eine sehr gute desodorisierende Wirkung, wenn das erhaltene wasserabsorbierende Mittel in Hygieneartikeln, wie z. B. Damenbinden oder Papierwindeln, verwendet wird.

Als Pflanzenwachstumsmittel können beispielsweise Wasserstoffperoxid als für das Wachstum der Pflanzenwurzeln wirksame Sauerstoffquelle, sowie Verbindungen, die Stickstoff, Phosphor oder Kalium enthalten, z. B. Ammoniumnitrat, Harnstoff und Kaliumphosphat, die als Düngemittel für die Pflanzen wirken, genannt werden. Das wasserabsorbierende Mittel (III), das ein solches Pflanzenwachstumsmittel enthält, zeigt sehr gute Wirkungen hinsichtlich der Förderung des Pflanzenwachstums, wenn es als Wasserspeichermittel in der Landwirtschaft und im Gartenbau verwendet wird.

Beispiele für wasserlösliche Polymere schließen Polyacrylsäure, Poly-(alkylmetallacrylate), Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Polyethylenglykol und Polyvinylalkohol ein. Die Verwendung dieser wasserlöslichen Polymere kann gegebenenfalls die mechanische Festigkeit des erhaltenen Granulats erhöhen und

erleichtert die Handhabbarkeit des wasserabsorbierenden Mittels (III). Wenn die Konzentration des wasserlöslichen Polymeren zu hoch ist, wird die Viskosität der wäßrigen Flüssigkeit zu hoch, und dann wird es schwierig, die wäßrige Flüssigkeit herzustellen und zu transportieren. Die Konzentration des wasserlöslichen Polymeren beträgt üblicherweise nicht mehr als 10 Gew.-%.

Die Menge der wäßrigen Flüssigkeit liegt bei 1 bis 30 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Mittels (I). Wenn die Menge geringer ist als 1 Gew.-Teil, dann wird die Granulation manchmal unzureichend. Wenn die Menge 30 Gew.-Teile übersteigt, dann tendiert das Granulat dazu, Teilchen mit einem unerwünscht großen Teilchendurchmesser zu bilden.

Die bevorzugte Vorrichtung für das Rühren und Mischen des wasserabsorbierenden Mittels (I) und der wäßrigen Flüssigkeit ist ein handelsüblicher Mischer vom Hochgeschwindigkeitstyp mit einem Schaufelrührer. Dieser Mischertyp besteht aus einem zylindrischen Gefäß und einem Rührer, der mit mehreren Schaufeln ausgerüstet und geeignet ist, mit einer hohen Geschwindigkeit zu rotieren. Dieser Mischer mischt oder dispergiert wenigstens zwei Arten von Pulvern oder ein Pulver mit oder in einer Flüssigkeit.

Das wasserabsorbierende Mittel (I) und die wäßrige Flüssigkeit können miteinander kontinuierlich oder diskontinuierlich vermischt werden, wobei das wasserabsorbierende Mittel (I) und die wäßrige Flüssigkeit in das zylindrische Gefäß gegeben werden, das mit dem Hochgeschwindigkeitsmischer und einem Schaufelrührer ausgerüstet ist. Das Gemisch wird kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem Mischgefäß abgenommen. Der Grad des Vermischens kann durch Einstellung der Menge der hinzugegebenen Materialien frei bestimmt werden. Im allgemeinen kann das Mischen in einfacher Weise erreicht werden, und zwar auch dann, wenn das absorbierende Mittel (I) und die wäßrige Flüssigkeit, die nur schwierig in gleichmäßiger Form mischbar sind, zusammen verwendet werden.

Ein ebenfalls gut geeignetes Verfahren für das Mischen des wasserabsorbierenden Mittels (I) mit der wäßrigen Flüssigkeit besteht darin, die wäßrige Flüssigkeit in Form von feinen Flüssigkeitstropfen zu dem wasserabsorbierenden Mittel (I) unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeitsrührgranulators, eines Trommelgranulators oder eines Gastrommischers zu geben. Dann wird die Mischung in diesen Mischern gerührt.

Als Hochgeschwindigkeitsrührgranulatoren kommen handelsübliche Granuliertorrichtungen mit einer sich drehenden Schaufel im Bodenteil des Rührtanks in Frage. Der Trommelgranulator besteht aus einer Vorrichtung, welche das Pulver durch Rotation oder Vibration des Behälters umwälzt. Zu solchen Vorrichtungen gehören z. B. Granuliertorrichtungen mit geneigtem Behälter und Granuliertorrichtungen vom Trommeltyp. Der handelsübliche Gastrommischer besteht aus einer Vorrichtung zum Mischen des Pulvers durch Fluidisierung des Pulvers mit einem Gas, z. B. Luft.

Die feinen Flüssigkeitstropfen der wäßrigen Flüssigkeit haben vorzugsweise einen Durchmesser von nicht mehr als 300 μm . Wenn der Teilchendurchmesser 300 μm übersteigt, ist eine gleichmäßige Dispersion der wäßrigen Flüssigkeit schwierig und es kann dazu kommen, daß sich Klumpen mit einer hohen Dichte bilden. Feine Flüssigkeitstropfen mit einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als 300 μm können z. B. durch Verwendung eines Verfahrens mit einer rotierenden Scheibe, mit Druckdüsen oder einer Zweistromdüse gebildet werden. Das Zweistromdüsenverfahren unter Verwendung handelsüblicher Geräte ist günstig, weil es flüssige Tropfen mit einer sehr kleinen Teilchengröße mittels eines sehr einfachen Verfahrens ergibt.

Auch das Versprühen ist für die Zugabe der feinen Flüssigkeitstropfen der wäßrigen Flüssigkeit zu dem Mittel sehr geeignet. Es besteht jedoch keine besondere Einschränkung hinsichtlich der Methode der Zugabe, wenn gewährleistet wird, daß die Zugabe der wäßrigen Flüssigkeit in Form von feinen Tropfen erfolgt.

Das wasserabsorbierende Mittel (III) kann durch Pulverisieren und Granulieren der erhaltenen Mischung des wasserabsorbierenden Mittels (I) (die Mischung liegt in Form von Granulaten oder Agglomeraten vor) in der nachfolgend angegebenen Weise erhalten werden.

Die Pulverisierung und Granulierung kann mit handelsüblichen Pulverisier- und Granuliertorrichtungen durchgeführt werden. Die Pulverisierung und Granulierung kann entweder unmittelbar nach dem Mischen des wasserabsorbierenden Mittels (I) mit der wäßrigen Flüssigkeit oder nach dem Stehenlassen der Mischung für einen gewissen Zeitraum durchgeführt werden.

Das so erhaltene wasserabsorbierende Mittel (III) besitzt verschiedene Vorteile gegenüber bekannten wasserabsorbierenden Harzen. So besitzt das wasserabsorbierende Mittel (III) z. B. eine hohe biologische und industrielle Sicherheit, und es kann in einem vorteilhaften großtechnischen Verfahren erhalten werden, das keine Trocknungsstufe erfordert. Es kann dabei eine billige wäßrige Flüssigkeit verwendet werden. Es enthält einen kleinen Anteil an Feinteilchen und eine gleichmäßige Teilchengrößenverteilung. Es liegt kein Staub vor, der das Gewicht dieses Mittels nennenswert herabsetzt und die Umwelt verschmutzt. Das Mittel zeigt eine gute Mischbarkeit, Dispergierbarkeit und Fließfähigkeit und es neigt nicht zur Brückenbildung oder zum Verstopfen im Trichter. Außer diesen Eigenschaften besitzt das wasserabsorbierende Mittel (III) auch die sehr guten Eigenschaften des wasserabsorbierenden Mittels (I).

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein wasserabsorbierendes Mittel (IV) angegeben, das durch Mischen des wasserabsorbierenden Mittels (III) mit feinverteiltem Siliciumdioxid bzw. Kieselsäure erhältlich ist. Dieses wasserabsorbierende Mittel (IV) zeigt keine bemerkenswerte Abnahme hinsichtlich der Fließfähigkeit, es neigt auch nicht dazu, bei Feuchtigkeitsaufnahme zusammenzubacken, und es besitzt eine ausgezeichnete Handhabbarkeit und die sehr guten Eigenschaften des wasserabsorbierenden Mittels (III).

Als feinverteilte Kieselsäure kann die gleiche wie zur Herstellung des wasserabsorbierenden Mittels (II) aus dem wasserabsorbierenden Mittel (I) verwendet werden.

Die Menge der feinverteilten Kieselsäure liegt bei 0,01 bis 10 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Mittels (III). Wenn die Menge weniger als 0,01 Gew.-Teile beträgt, wird kein Effekt durch die Zugabe beobachtet. Wenn die Menge oberhalb von 10 Gew.-Teilen liegt, wird kein der zugegebenen Menge

entsprechender zusätzlicher Effekt erhalten. Die Zugabe einer so großen Menge wird dann auch unwirtschaftlich.

5 Übliche Mischverfahren und Vorrichtungen können verwendet werden, um das wasserabsorbierende Mittel (IV) durch Vermischen des wasserabsorbierenden Mittels (III) mit feinverteilter Kieselerde herzustellen. Für dieses Verfahren bestehen keine besonderen Einschränkungen.

10 Die wasserabsorbierenden Mittel (I), (II), (III) und (IV) gemäß der Erfindung besitzen sehr gute Eigenschaften und können in großtechnischer Weise in hoher Ausbeute hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel sind deshalb nicht teuer und können für weite Anwendungsgebiete eingesetzt werden. Wenn sie als Absorptionsmittel für z. B. Damenbinden und Papierwindeln verwendet werden, dann besitzen sie die Eigenschaft, daß sie große Mengen an Menstruationsblut, Urin oder anderen Körperflüssigkeiten schnell absorbieren. Die Absorptionsfähigkeit pro Kosteneinheit ist viel höher als bei bekannten Produkten. Da die erfindungsgemäßen Mittel die absorbierten Flüssigkeiten auch unter Druck zurückhalten, sind die Mittel besonders anwendungsfreundlich und können für eine lange Anwendungszeit eingesetzt werden.

15 Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Mittel werden für die verschiedensten Anwendungszwecke eingesetzt. Man kann sie z. B. mit Papier oder Pulpe mischen, zwischen Substraten aus Papier, Pulpe oder nichtgewebten Textilmaterialien verteilen oder zu einer Bahn formen.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung. In diesen Beispielen beziehen sich Prozentangaben und Teile auf das Gewicht, falls nichts anderes erwähnt ist.

Beispiel 1

20 4000 Teile einer 43%igen wäßrigen Lösung eines Acrylsalzmanomers, das sich zusammensetzt aus 74,95 Mol-% Natriumacrylat, 25 Mol-% Acrylsäure und 0,05 Mol-% Trimethylolpropantriacrylat, wurden in Gegenwart von 0,6 Teilen Ammoniumpersulfat und 0,2 Teilen Natriumhydrogensulfit in einer Stickstoffatmosphäre bei 25 55 bis 80°C polymerisiert, um ein gelartiges wasserhaltiges Polymer herzustellen. Das Polymer wurde in einem Wärmeflechtrockner bei 180°C getrocknet, mittels eines Hammerbrechers zerschlagen und dann durch ein Sieb einer Maschengröße von 0,589 mm gegeben, um ein Pulver der entsprechenden Teilchengröße herzustellen (Pulver A). Die Teilchengrößenverteilung des Pulvers A war so, daß der Anteil an Teilchen, die durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,074 mm gesiebt werden konnten, bei 16,4% lag.

30 100 Teile des Pulvers A, 2 Teile Glycerin und 2 Teile Ethanol wurden in einem Schaufelmischer gemischt und die Mischung wurde dann kontinuierlich in einem Schaufeltrockner wärmebehandelt. Die mittlere Verweilzeit in dem Schaufeltrockner betrug 20 min. Die Temperatur des Materials am Auslaß des Trockners betrug 190°C. Auf diese Weise wurde ein wasserabsorbierendes Mittel (1) erhalten. Das Wasserabsorptionsverhältnis des Pulvers A und des wasserabsorbierenden Mittels (1) und die Bildung von "Fischaugen" wurde wie folgt bestimmt:

35 Das erhaltene Pulver A oder das wasserabsorbierende Mittel (1) wurden in einer Menge von 0,2 g gleichmäßig in einen Beutel aus einem nichtgewebten Stoff, der wie ein Teebeutel geformt war (40 mm x 150 mm), gegeben. Der Beutel wurde dann in eine 0,9%ige Salzlösung getaucht, und das Gewicht des Beutels wurde nach 1 min und dann nach 10 min gemessen. Das Gewicht des Beutels allein nach der Absorption wurde als Standardwert verwendet und das Wasserabsorptionsverhältnis des wasserabsorbierenden Mittels wurde gemäß der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Wasserabsorptionsverhältnis} = \frac{\text{Gewicht (g) nach der Absorption} - \text{Standardwert (g)}}{\text{Gewicht (g) des wasserabsorbierenden Mittels}}$$

45 Des weiteren wurde eine kleine Menge des Pulvers A oder des absorbierenden Mittels (1) auf ein mit Wasser benetztes Papier getropft und die Bildung von "Fischaugen" mit dem Auge bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Wasserabsorptionsgeschwindigkeit des wasserabsorbierenden Mittels (1) sehr viel höher ist als die des Pulvers A.

Vergleichsbeispiel 1

50 100 Teile des Pulvers A, das gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 erhalten wurde, wurden mit 2 Teilen Glycerin in einem Schaufelmischer vermischt. Die Mischung wurde in einem Schaufeltrockner in der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 angegeben, wärmebehandelt, um auf diese Weise ein Vergleichsmittel (1) herzustellen.

55 Das Vergleichs-Wasserabsorptionsmittel (1) wurde in der gleichen Weise beurteilt, wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Ergebnisse zeigen, daß das Vergleichsmittel (1) eine sehr viel höhere Wasserabsorptionsgeschwindigkeit aufweist als das Pulver A, aber eine geringere Wasserabsorptionsgeschwindigkeit besitzt als das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Mittel (1), das gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 erhalten wurde.

Beispiel 2

60 100 Teile des Pulvers A, das nach dem Verfahren gemäß Beispiel 1 erhalten wurde, wurden mit 2 Teilen Glycerin, 4 Teilen Isopropanol und 4 Teilen Wasser in einem Zweiarbknetter vermischt. Die Mischung wurde in einem Schaufeltrockner in der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 angegeben, wärmebehandelt, um auf diese Weise ein wasserabsorbierendes Mittel (2) herzustellen.

Die Eigenschaften des wasserabsorbierenden Mittels (2) wurden in der gleichen Weise bestimmt, wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 3

Das Pulver A, das wie in Beispiel 1 erhalten wurde, wurde durch ein Sieb mit einer Maschengröße von 0,074 mm klassiert, um Teilchen der entsprechenden Größe zu erhalten und die entsprechend größeren Teilchen auf dem Sieb abzutrennen. Die Teilchen, die durch das Sieb hindurchfielen, und die Teilchen, die auf dem Sieb verblieben, wurden in einem Gewichtsverhältnis von 2 : 1 gemischt, um ein Pulver B herzustellen, das 66,7 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 0,074 mm aufwies.

100 Teile des Pulvers B wurden mit 2 Teilen Glycerin, 4 Teilen Isopropanol und 4 Teilen Wasser gemischt, und dann wurde die Mischung in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 wärmebehandelt, um ein wasserabsorbierendes Mittel (3) herzustellen. Das wasserabsorbierende Mittel (3) wurde dann hinsichtlich der Eigenschaften in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 4

300 Teile Cyclohexan wurden in einen Reaktor gegeben, und dann wurden 1,8 Teile Sorbitanmonostearat darin gelöst. In der erhaltenen Lösung wurde eine wäßrige Monomerlösung dispergiert, die durch Lösen von 30 Teilen Acrylsäure in 40 Teilen Wasser, Neutralisieren mit 12,5 Teilen Natriumhydroxid und Auflösen von 0,05 Teilen Kaliumpersulfat erhalten wurde. Dann wurde über einen Zeitraum von 5 h bei 65°C unter einem Stickstoffstrom polymerisiert. Nach der Polymerisation wurde das Produkt unter verringertem Druck getrocknet und dann durch ein Sieb mit einem Maschendurchmesser von 0,589 mm gesiebt, um das Pulver C herzustellen, das eine Teilchengröße mit entsprechendem Durchmesser aufwies.

100 Teile des Pulvers C wurden mit 3 Teilen Trimethylolpropan, 2 Teilen Ethanol und 4 Teilen Dioxan in einem Mischer vom V-Typ gemischt. Die Mischung wurde dann in einer dünnen Schicht auf ein Förderband gegeben, durch einen Infrarot-Trockner geschickt und dabei wärmebehandelt. Es wurde das wasserabsorbierende Mittel (4) erhalten. Die mittlere Aufwärmzeit betrug 10 min und die Temperatur des Materials beim Auslaß des Trockners 193°C.

Das Pulver C und das wasserabsorbierende Mittel (4) wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften in der gleichen Weise untersucht, wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 2

Die Polymerisation wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 3 durchgeführt. Dann wurde Wasser durch azeotrope Destillation abgedampft, um die Menge des Wassers in den in Cyclohexan suspendierten wasserabsorbierenden Harzteilen auf 42,9 Teile (Wassergehalt 30 Gew.-%) pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Harzes einzustellen. Dann wurde eine Lösung von 1,1 g (entsprechend 3 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Harzes) Trimethylolpropan in 2 g Wasser bei 73°C hinzugegeben, und die Mischung für 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die wasserabsorbierenden Harzteile wurden aus der Aufschlämmung mittels Filtration gesammelt, bei vermindertem Druck und einer Temperatur von 80°C getrocknet und dann durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,589 mm gegeben, um ein entsprechendes Vergleichs-Wasserabsorptionsmittel (2) entsprechender Größe herzustellen.

Die Eigenschaften des Vergleichs-Wasserabsorptionsmittels (2) wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 3

100 Teile des Pulvers C, erhältlich gemäß Beispiel 4, wurden in einen Reaktor gegeben. Es wurden dann 125 Teile Methanol hinzugefügt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 3 Teilen Trimethylolpropan in 25 Teilen Wasser hinzugegeben und vermischt. Der Reaktor wurde dann in einem Ölbad auf einer Temperatur von 110°C gehalten, um den Inhalt des Reaktors zu trocknen und das Vergleichs-Wasserabsorptionsmittel (3) herzustellen.

Es wurde mehr als 1 h für die Trocknung der Probe benötigt.

Die Eigenschaften des Vergleichs-Wasserabsorptionsmittels (3) wurden in der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 angegeben, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 5

3 g von jeweils dem Pulver A und dem wasserabsorbierenden Mittel (1) gemäß Beispiel 1 und dem Vergleichs-Wasserabsorptionsmittel (1) gemäß Vergleichsbeispiel 1, dem Wasserabsorptionsmittel (2) gemäß Beispiel 2, dem Pulver B und dem Wasserabsorptionsmittel (3) gemäß Beispiel 3 und dem Pulver C und dem Wasserabsorptionsmittel (4) gemäß Beispiel 4 wurden gleichmäßig über Babypapierwindeln verteilt, die sich aus einem nichtgewebten Textilmaterial, einer baumwollähnlichen Pulpe, einem wasserabsorbierenden Papier und einem wasserfesten Film zusammensetzten, wobei eine Windel ein Gewicht von 72 g aufwies. Dann wurden 100 ml einer 0,9%igen Salzlösung zu der Papierwindel hinzugegeben. Nach dem Stehenlassen bei Raumtemperatur für 10 min wurden 10 Papierhandtücher (23 cm x 23 cm) einmal gefaltet und dann über die Papierwindel gelegt. Es wurde ein Gewicht von 10 kg auf die Handtuchanordnung gelegt, dann wurde die gesamte Anordnung für 1 min stehen gelassen. Danach wurde die Menge der Salzlösung, die in die Papierhandtücher eingedrungen war, gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

		Wasserabsorptionsverhältnis		Menge an eingedrungener 0,9%iger Salzlösung (g)	Bildung von "Fisch- augen"	
		1 min	10 min			
5						
	Beispiel 1	Pulver A	30	52	25,2	x
10		Wasserabsorptionsmittel (1)	55	67	2,3	○
	Vergl- beispiel 1	Vergleichs- Wasserabsorptionsmittel (1)	45	61	8,5	○
	Beispiel 2	Wasserabsorptionsmittel (2)	53	65	1,8	○
	Beispiel 3	Pulver B	21	39	—	x
15		Wasserabsorptionsmittel (3)	47	63	5,4	○
	Beispiel 4	Pulver C	20	33	—	x
		Wasserabsorptionsmittel (4)	48	63	2,2	○
	Vergl- beispiel 2	Vergleichs- Wasserabsorptionsmittel (2)	40	45	—	△
20		Vergl- beispiel 3	42	47	—	○
		Wasserabsorptionsmittel (3)				

Die Symbole in der Tabelle 1 haben folgende Bedeutung:

○: keine Bildung von "Fischaugen"

△: es wurden kaum "Fischaugen" gebildet

25 x: es wurden "Fischaugen" gebildet

Die Ergebnisse von Tabelle 1 zeigen, daß die Wasserabsorptionsmittel gemäß der Erfindung keine "Fischaugen" bilden sowie eine hohe Wasserabsorptionsgeschwindigkeit und ein hohes Wasserrückhaltevermögen, auch unter Druck, aufweisen.

Die wasserabsorbierenden Mittel gemäß der Erfindung zeigen somit eine höhere Wasserabsorptionsgeschwindigkeit und ein höheres Wasserrückhaltevermögen unter Druck als das Vergleichs-Wasserabsorptionsmittel (1), das durch alleinige Zugabe eines mehrwertigen Alkohols erhalten wird.

Beispiel 6

3 Teile Wasser wurden zu 100 Teilen des wasserabsorbierenden Mittels gemäß Beispiel 1 tropfenweise hinzugegeben, und dann wurde die Mischung unter Verwendung eines handelsüblichen Hochleistungsmischers gerührt. Die Mischung wurde zerkleinert und granuliert, um das wasserabsorbierende Mittel (5) herzustellen.

Die Teilchengrößenverteilungen des wasserabsorbierenden Mittels (5) und des wasserabsorbierenden Mittels (1) wurden durch Verwendung eines Vibrationssiebes gemessen.

Das Wasserabsorptionsverhältnis und die Menge der Salzlösung, die in das Tuch eingedrungen ist, wurden in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1 und 5 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Ergebnisse zeigen, daß das granuliert Wasserabsorptionsmittel (5) eine stark herabgesetzte Menge an Feinpartikeln aufweist, daß kein Staubaufbau bemerkt wurde und daß dieses Mittel darüber hinaus die sehr guten Eigenschaften des wasserabsorbierenden Ausgangsmaterials (1) aufwies.

Beispiel 7

Das wasserabsorbierende Mittel (2), erhältlich nach Beispiel 2, wurde in eine handelsübliche Granuliertvorrichtung gegeben und gerührt. Dann wurde Wasser in einer Menge von 4 Teilen pro 100 Teile des wasserabsorbierenden Mittels in Form von feinen Tröpfchen über eine Zweistromdüse auf das wasserabsorbierende Mittel (2) aufgesprüht. Der mittlere Durchmesser der flüssigen Tröpfchen betrug 100 µm. Die Mischung wurde zerkleinert und in einer herkömmlichen Vorrichtung granuliert, um das wasserabsorbierende Mittel (6) herzustellen.

Die Teilchengrößenverteilung des wasserabsorbierenden Mittels (6) und des wasserabsorbierenden Mittels (2) wurden mittels eines Vibrationssiebes gemessen. Das Wasserabsorptionsverhältnis und die Menge der eingedrungenen Salzlösung wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 6 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 4

Ein Vergleichs-Wasserabsorptionsmittel (4) in granulierter Form wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 7 erhalten, jedoch mit der Ausnahme, daß das Wasser in Form von relativ großen Tröpfchen mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm auf das wasserabsorbierende Mittel gemäß Beispiel 2 gegeben wurde. Die Teilchengrößenverteilung des Vergleichs-Wasserabsorptionsmittels (4) wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 7 gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

DE 35 23 617 C2

Tabelle 2

		Teilchengrößenverteilung*)					Wasser- absorptions- verhältnis (nach 10 min)	Menge an einge- drungener Salzlösung (g)	5
		28 Rückstand	28-48	48-100	100-200	200 Durchgang			
Beispiel 6	Wasser- absorptionsmittel (1)	—	25,1	36,4	22,1	16,4	67	2,3	10
	Wasser- absorptionsmittel (5)	0,4	46,0	40,3	12,2	1,1	65	2,2	
Beispiel 7	Wasser- absorptionsmittel (2)	0,1	29,5	35,8	24,5	10,1	65	1,8	15
	Wasser- absorptionsmittel (6)	0,4	45,8	42,7	10,5	0,6	63	1,7	
Vergl.- beispiel 4	Vergleichs- Wasser- absorptionsmittel (4)	17,8	21,4	36,1	18,5	6,2	—	—	20

*) 28 Rückstand = Gew.-% der Teilchen, welche auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 0,589 mm verbleiben;
28-48 = Gew.-% der Teilchen, die ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,589 mm passieren, jedoch nicht ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,295 mm;
48-100 = Gew.-% der Teilchen, die ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,295 mm, jedoch nicht ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,147 mm passieren;
100-200 = Gew.-% der Teilchen, die ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,147 mm, jedoch nicht mit einer Maschenweite von 0,074 mm passieren;
200 Durchgang = Gew.-% der Teilchen, die ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,074 mm passieren.

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß das granulierten wasserabsorbierende Mittel, das durch Zugabe einer wäßrigen Flüssigkeit zu dem pulverigen wasserabsorbierenden Mittel, anschließendes Verrühren sowie Zerkleinern und Granulieren der erhaltenen Mischung hergestellt wurde, einen kleinen Anteil an Feinpartikeln und eine gleichmäßige Teilchengrößenverteilung aufweist, keinen Staub verursacht und die Eigenschaften des wasserabsorbierenden pulverigen Ausgangsmaterials beibehält.

Beispiel 8

100 Teile des wasserabsorbierenden Mittels (1) nach Beispiel 1 wurden mit 2 Teilen einer feinverteilten handelsüblichen Kieselsäure mittels eines Mischers vom V-Typ vermischt, um das wasserabsorbierende Mittel (7) herzustellen.

1 g des wasserabsorbierenden Mittels (7) wurde in eine Petri-Schale mit einem Durchmesser von 100 mm gegeben und bei 20°C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit stengelassen. Die Petri-Schale wurde dann von Hand gekippt und die Zeit gemessen, die verging, bis das Pulver seine Fließfähigkeit verliert. Weiterhin wurden das Wasserabsorptionsverhältnis des wasserabsorbierenden Mittels (7) und die Menge der eingedrungenen Salzlösung in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1 und 5 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Beispiel 9

Die wasserabsorbierenden Mittel (8) und (9) wurden durch Vermischen von jeweils 100 Teilen des wasserabsorbierenden Mittels (5) bzw. (6), die gemäß den Beispielen 6 und 7 erhalten wurden, mit 3 bzw. 5 Teilen feinverteilter Kieselsäure bzw. Siliciumdioxid hergestellt, und zwar in der gleichen Weise, wie in Beispiel 8 angegeben.

Die wasserabsorbierenden Mittel (8) und (9) wurden dann hinsichtlich ihrer Eigenschaften in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

5			Zeitdauer der Fließfähigkeit (h)	Wasserabsorptionsverhältnis		Menge der eingedrunge- nen Salzlösung (g)
				1 min	10 min	
10	Beispiel 8	Wasserabsorptionsmittel (1)	2	55	67	2,3
		Wasserabsorptionsmittel (7)	36	56	68	2,3
	Beispiel 9	Wasserabsorptionsmittel (5)	2	53	65	2,2
		Wasserabsorptionsmittel (6)	2	52	63	1,7
		Wasserabsorptionsmittel (8)	38	55	67	2,1
15		Wasserabsorptionsmittel (9)	45	53	65	1,7

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß die wasserabsorbierenden Mittel, die durch Vermischen der pulverigen Wasserabsorptionsmittel mit einer feinverteilten Kieselsäure erhältlich sind, keinem bemerkenswerten Abfall hinsichtlich der Fließfähigkeit unterliegen. Sie backen auch bei Feuchtigkeitsabsorption nicht zusammen und weisen eine sehr gute Handhabbarkeit auf. Weiterhin zeigen sie die sehr guten Eigenschaften des wasserabsorbierenden Ausgangspulvers.

Patentansprüche

1. Wasserabsorbierendes Mittel auf Basis eines wasserabsorbierenden Harzpulvers mit Molekularketten, die nahe der Oberfläche vernetzt sind, erhältlich durch Vermischen von 100 Gew.-Teilen eines Pulvers eines carboxylhaltigen wasserabsorbierenden Harzes, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Hydrolysat eines Stärke-Acrylnitrilfropfpolymeren, einem teilweise neutralisierten Produkt eines Stärke-Acrylsäurefropfpolymeren, einem Verseifungsprodukt eines Vinylacetat-Acrylsäureestercopolymeren, einem Hydrolysat eines Acrylnitrilcopolymeren, einem vernetzten Produkt eines Hydrolysats eines Acrylnitrilcopolymeren, einem Hydrolysat eines Acrylamidcopolymeren, einem vernetzten Produkt eines Hydrolysats eines Acrylamidcopolymeren, einem teilweise neutralisierten Produkt der Polyacrylsäure und einem vernetzten Produkt der teilweise neutralisierten Polyacrylsäure, mit 0,001 bis 10 Gew.-Teilen eines mehrwertigen Alkohols, 0,01 bis 8 Gew.-Teilen eines hydrophilen organischen Lösungsmittels und 0 bis 8 Gew.-Teilen Wasser, und Erwärmen der Mischung auf wenigstens 90° C.
2. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Wasser bei 0 bis 5 Gew.-Teilen liegt.
3. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Wasser bei 0,5 bis 4 Gew.-Teilen liegt.
4. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Carboxylgruppen enthaltende wasserabsorbierende Harz ein Polymer vom Alkalimetallacrylattyp ist, das erhältlich ist durch Copolymerisation von 100 Gew.-Teilen eines Monomers vom Acrylsäuresalztyp, das sich zusammensetzt aus 1 bis 50 Mol-% Acrylsäure und 50 bis 99 Mol-% Alkalimetallacrylat, mit 0 bis 5 Gew.-Teilen eines vernetzbaren Monomeren in wäßriger Lösung in einer Monomerkonzentration von wenigstens 20 Gew.-%, und Trocknen des erhaltenen geförmigen wasserhaltigen Polymeren in der Wärme.
5. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserabsorbierende Harzpulver eine solche Teilchengröße besitzt, daß der Anteil der Teilchen mit einer Teilchengröße von 0,074 mm und darunter nicht mehr als 50 Gew.-% beträgt.
6. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es auf 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Mittels zusätzlich 0,01 bis 10 Gew.-Teile feinverteilte Kieselerde bzw. Siliciumdioxid enthält.
7. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Wasser bei 0 bis 5 Gew.-Teilen liegt.
8. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Wasser bei 0,5 bis 4 Gew.-Teilen liegt.
9. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Carboxylgruppen enthaltende wasserabsorbierende Harz ein Polymer vom Alkalimetallacrylattyp ist, das erhältlich ist durch Copolymerisation von 100 Gew.-Teilen eines Monomeren vom Acrylsäuresalztyp, das sich zusammensetzt aus 1 bis 50 Mol-% Acrylsäure und 50 bis 99 Mol-% eines Alkalimetallacrylats mit 0 bis 5 Gew.-Teilen eines vernetzbaren Monomeren in wäßriger Lösung in einer Monomerkonzentration von wenigstens 20 Gew.-% und anschließender Wärmetrocknung des erhaltenen geförmigen wasserhaltigen Polymeren.
10. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserabsorbierende Harzpulver eine solche Teilchengröße aufweist, daß der Anteil der Teilchen mit einem Durchmesser von 0,074 mm und darunter nicht größer als 50 Gew.-% ist.
11. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 1, erhältlich durch Verrühren des wasserabsorbierenden Mittels mit einer wäßrigen Flüssigkeit, Pulverisierung und Granulierung der erhaltenen Mischung.

12. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 11, erhältlich durch Verfahren der Mischung und Zugabe der wäßrigen Flüssigkeit in Form von feinen Flüssigkeitströpfchen mit einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als 600 µm.
13. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Flüssigkeit zugegeben wird als Tropfen mit einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als 300 µm. 5
14. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 13, erhältlich durch Zugabe von 1 bis 30 Teilen einer wäßrigen Flüssigkeit zu 100 Gew.-Teilen des wasserabsorbierenden Harzes.
15. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 14, erhältlich durch Zugabe von 2 bis 5 Gew.-Teilen Wasser.
16. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 15, erhältlich durch Zugabe von 0,5 bis 4 Gew.-Teilen Wasser. 10
17. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Carboxylgruppen enthaltende wasserabsorbierende Harz ein Polymer vom Alkalimetallacrylattyp ist, das erhältlich ist durch Copolymerisation von 100 Gew.-Teilen eines Monomeren vom Acrylsäuresalztyp, das sich zusammensetzt aus 1 bis 50 Mol-% Acrylsäure und 50 bis 99 Mol-% Alkalimetallacrylat, mit 0 bis 5 Gew.-Teilen eines vernetzbaren Monomeren in wäßriger Lösung in einer Monomerkonzentration von wenigstens 20 Gew.-%, und anschließender Wärmetrocknung des erhaltenen gelförmigen wasserhaltigen Polymeren. 15
18. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß in dem wasserabsorbierenden Harzpulver die Teilchen in einer Teilchengröße von 0,074 mm und weniger in einer Menge von nicht mehr als 50 Gew.-% vorliegen. 20
19. Wasserabsorbierendes Mittel, erhältlich durch Vermischen von 100 Gew.-Teilen des wasserabsorbierenden Mittels nach Anspruch 11, mit 0,01 bis 10 Gew.-Teilen feinverteilter Kieselsäure bzw. Siliciumdioxid.
20. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 19, erhältlich durch Zusatz von 0 bis 5 Gew.-Teilen Wasser.
21. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 20, erhältlich durch Zusatz von 0,5 bis 4 Gew.-Teilen Wasser. 25
22. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Carboxylgruppen enthaltende wasserabsorbierende Harz ein Polymer vom Alkalimetallacrylattyp ist, das erhältlich ist durch Copolymerisation von 100 Gew.-Teilen eines Monomeren vom Acrylsäuresalztyp, das sich zusammensetzt aus 1 bis 50 Mol-% Acrylsäure und 50 bis 99 Mol-% eines Alkalimetallacrylats, mit 0 bis 5 Gew.-Teilen eines vernetzbaren Monomeren in wäßriger Lösung in einer Monomerkonzentration von wenigstens 20 Gew.-%, und anschließender Wärmetrocknung des erhaltenen gelförmigen wasserhaltigen Polymeren. 30
23. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserabsorbierende Harzpulver ein solches ist, bei dem die Teilchengröße von 0,074 mm und darunter nicht mehr als 50 Gew.-% beträgt. 35

40

45

50

55

60

65